

537,483  
10/537483

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/050617 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 203/08**,  
487/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013424

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 56 494.9 3. Dezember 2002 (03.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DECKER, Jürgen**  
[DE/DE]; Bartholomäus-Weltz-Platz 4, 67346 Speyer  
(DE). **ADAMS, Stefan** [DE/DE]; Wissmannstr. 77, 67065  
Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; **ISENBRUCK BÖSL**  
**HÖRSCHLER WICHMANN HUHN**, Patentanwälte,  
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABILISED COMPOSITIONS CONTAINING POLYFUNCTIONAL AZIRIDINE COMPOUNDS AS HARDENING  
CONSTITUENTS

(54) Bezeichnung: STABILISIERTE ZUSAMMENSETZUNGEN, ENTHALTEND POLYFUNKTIONELLE AZIRIDINVER-  
BINDUNGEN ALS HÄRTERKOMPONENTE

(57) Abstract: The invention relates to a composition consisting of at least one polyfunctional aziridine compound and 1,4-diazabi-  
cyclo[2.2.2]octane, and to a method for producing the same. The invention also relates to the use of said composition as a hardening  
constituent for formulations in the fields of leather treatment, coating, textile printing, and paint.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus mindestens einer polyfunktionellen Aziri-  
dinverbindung und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterer Gegenstand der vorliegenden  
Erfindung ist die Verwendung dieser Zusammensetzung als Härterkomponente für Formulierungen im Bereich der Lederbehandlung,  
der Beschichtungen, des Textildrucks und der Lacke.

WO 2004/050617 A1

---

STABILISIERTE ZUSAMMENSETZUNGEN, ENTHALTEND POLYFUNKTIONELLE AZIRIDINVERBINDUNGEN  
ALS HÄRTERKOMPONENTE

---

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die mindestens eine polyfunktionelle Aziridinverbindung und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung dieser Zusammensetzung als Härterkomponente. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zur Stabilisierung von aziridinhaltigen Verbindungen und Zusammensetzungen.

Aziridinverbindungen sind bereits seit langem bekannt und werden vielfach als Härterkomponenten z. B. für Formulierungen im Bereich der Lederbehandlung verwendet. Aziridine sind infolge ihrer Ringspannung reaktive Verbindungen, die mit einer Vielzahl an Reagenzien unter Ringöffnung reagieren. Ein Nachteil dieser hohen Reaktivität der Aziridineinheit ist die nur eingeschränkte Lagerfähigkeit der Aziridinverbindungen, da die Produkte mit sich selbst reagieren und verdicken können. Eine solche Verdickung setzt die Wirksamkeit von Aziridinverbindungen als Härterkomponenten herab, da einerseits die Anzahl der aktiven Aziridineinheiten sinkt und andererseits die Löslichkeit und die Verdünnbarkeit der Härterkomponente abnimmt. Im Extremfall führt eine Verdickung zu einem völlig unlöslichen und damit unbrauchbaren Härterprodukt. Im Stand der Technik sind unterschiedliche Verfahren zur Stabilisierung von Aziridinverbindungen beschrieben.

Die US 3,671,256 beschreibt die Verwendung von Aziridineinheiten in der Seitenkette von Polymerhärttern, wobei die Aziridineinheiten durch Verdünnung in geeigneten, nicht reaktiven Lösemitteln stabilisiert werden.

Die US 4,960,687 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Trägerschicht für einen photographischen Film. In diesem Verfahren wird unter anderem eine aziridinhaltige Verbindung als Härterkomponente verwendet. Aufgrund der geringen Stabilität dieser Aziri-

dinverbindung muss sie durch die Einstellung eines pH-Wertes zwischen 9,0 und 11,5 in einem wässrigen System stabilisiert werden.

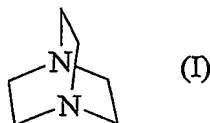
Nachteilig an diesen Stabilisierungsmethoden von Aziridinverbindungen ist, dass der Anwender bei der Verwendung von aziridinhaltigen Verbindungen entweder an ein bestimmtes Lösemittel oder aber an die Verwendung von wässrigen Lösungen mit bestimmten pH-Werten gebunden ist. Insbesondere die Verwendung von wässrigen Lösungen von aziridinhaltigen Zusammensetzungen kann zu Schwierigkeiten führen, da manche aziridinhaltige Verbindung in Gegenwart von Wasser nur eine begrenzte Haltbarkeit aufweist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, eine nicht-wässrige aziridinhaltige Zusammensetzung bereitzustellen, in der die Aziridineinheit ohne die in Rede stehenden Nachteile stabilisiert wird. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung dieser aziridinhaltigen Zusammensetzung bereitgestellt werden.

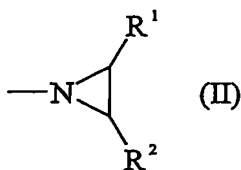
Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan stabilisierend auf polyfunktionelle Aziridinverbindungen wirkt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung, die mindestens eine polyfunktionelle Aziridinverbindung und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (I), DABCO genannt, ist ein bicyclisches Triethylendiamin, das durch Erhitzen von N-Hydroxyethylpiperazin hergestellt werden kann, und hauptsächlich als Katalysator bei der Polyurethan-Verschäumung und bei Veresterungen verwendet wird.



Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens eine polyfunktionelle Aziridinverbindung mit mindestens zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II),



wobei  $R^1$  und  $R^2$ , unabhängig voneinander, jeweils ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls funktionalisierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeuten.

Der Gehalt an 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung.

Die polyfunktionelle Aziridinverbindung, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten ist, kann vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus den Michael-Additionsprodukten von gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin an Ester von mehrwertigen Alkoholen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und den Additionsprodukten von gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin an Polyisocyanaten.

Geeignete Alkoholkomponenten sind beispielsweise Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, 4,4'-Isopropylidendiphenol und 4,4'-Methyldiphenol. Als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren kommen beispielsweise Acryl- und Methacrylsäure, Crotonsäure und Zimtsäure in Frage.

Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung Acrylsäureester.

Die korrespondierenden mehrwertigen Alkohole der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester können gegebenenfalls Alkohole sein, die an ihren OH-Funktionen teilweise oder vollständig mit Alkylenoxiden einfach oder mehrfach verlängert sind. Hierbei kann es sich beispielsweise um die mit Alkylenoxiden einfach oder mehrfach verlängerten oben genannten Alkohole handeln. Diesbezüglich wird auch auf die US 4,605,698 verwiesen, dessen Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Erfindung eingeschlossen ist. Erfindungsgemäß besonders geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Aziridine sind Trimethylolpropantris-(beta-aziridino)-propionat, Neopentylglykoldi-(beta-aziridino)-propionat, Glycerintris-(beta-aziridino)-propionat, Pentaerythrittetra-(beta-aziridino)-propionat, 4,4'-Isopropylidendiphenoldi-(beta-aziridino)-propionat, 4,4'-Methyldiphenoldi-(beta-aziridino)-propionat, 1,6-Hexamethylen-di-(N,N-ethylenharnstoff), 4,4'-Methylen-bis-(phenyl-N,N-ethylenharnstoff), 1,3,5-Tris-( $\omega$ -hexamethylen-N,N-ethylenharnstoff)-biuret und Gemische davon.

Die polyfunktionellen Aziridinverbindungen können gegebenenfalls an ihren Aziridineinheiten substituiert sein.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst gegebenenfalls zusätzlich ein Lösemittel, das vorzugsweise eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist: nicht reaktiv, organisch, wässrig mischbar, polar, nicht toxisch und preiswert. Erfindungsgemäß besonders geeignet sind polare, nicht reaktive Lösemittel, wie beispielsweise Diacetonalkohol oder N-Methylpyrrolidinon. Der Gehalt an Lösemittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, speziell 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung aus einer polyfunktionellen Aziridinverbindung und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Zu diesem Zweck wird eine Mischung aus gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan bereitgestellt und mit mindestens einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester und/oder mindestens einem Polyisocyanat versetzt.

Der Ester ist vorzugsweise ein mehrfach mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren veresterter Alkohol. Der Alkohol wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, 4,4'-Isopropylidendiphenol und 4,4'-Methyldiphenol. Als  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren kommen beispielsweise Acryl- und Methacrylsäure, Crotonsäure und Zimtsäure in Frage.

Besonders bevorzugt werden Acrylsäureester in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet.

Der Alkohol kann gegebenenfalls an seinen OH-Funktionen teilweise oder vollständig mit Alkylenoxideinheiten einfach oder mehrfach verlängert sein. Erfindungsgemäß besonders geeignet sind hierfür Ethylenoxid und Propylenoxid.

Das Polyisocyanat wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) und 1,3,5-Tris( $\omega$ -hexamethylenisocyanato)-biuret.

Die Erfindung betrifft auch die durch dieses Verfahren erhältlichen Zusammensetzungen.

5 Ferner betrifft die vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Härterkomponente für Formulierungen im Bereich der Lederbehandlung, der Beschichtungen, des Textildrucks und der Lacke, wobei die Lacke insbesondere im Bereich der Straßenmarkierung und der Anstrichfarben verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhöhen dabei die Wasserfestigkeit der Lacke.

10 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zur Stabilisierung von aziridinhaltigen Verbindungen und Zusammensetzungen.

15 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Lederbehandlungsmittel, Beschichtungsmittel, Textildruckmittel oder Lacke, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Härterkomponente enthalten. Dabei dienen die Lacke, die die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten, vorzugsweise zur Straßenmarkierung oder als Anstrichfarben.

Die Lederbehandlungsmittel sind vorzugsweise wässrig.

20

Der Anteil an erfindungsgemäßer Zusammensetzung in den Lederbehandlungsmitteln beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-%, speziell 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Lederbehandlungsmittel.

25

Die Lederbehandlungsmittel können gegebenenfalls weitere, für Lederrezepturen übliche Zusatzstoffe aufweisen. Beispiele hierfür sind Farbpigmente, Füllmittel, Bindemittel, Grundierungen, (Matt-)Appreturen, Wachse, Griffmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und Farbstoffe.

30

Der Anteil an Zusatzstoffen in diesen Lederbehandlungsmitteln beträgt vorzugsweise 0 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, speziell 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Lederbehandlungsmittel.

Die vorliegende Erfindung zeigt eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik.

- 5 Erfindungsgemäß erfolgt die Stabilisierung der polyfunktionellen Aziridinverbindungen durch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Eine Verwendung von bestimmten Lösemitteln bzw. die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes – was gegebenenfalls unvereinbar mit bestimmten Anwendungen der polyfunktionellen Aziridinverbindungen ist – ist nicht notwendig. Die resultierenden erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind lagerstabil, hellgelb und lassen sich sehr gut verarbeiten. Sie sind gut mit Wasser verdünnbar und weisen  
10 eine relativ lange Verarbeitungszeit auf.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

**Ausführungsbeispiele:**

Alle Mengenangaben in den Ausführungsbeispielen sind in Gewichtsteilen angegeben.

## 5 a) Viskosität und Wasserverdünnbarkeit

Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden durch Reaktion von Ethylenimin und Trimethylolpropantrisacrylat hergestellt. Dabei wird 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan vor der  
10 Synthese der Aziridinverbindung zu dem Ethylenimin gegeben. Erst danach erfolgt die Zugabe des Acrylats.

Die Viskosität der Proben wurden nach Brookfield bei 23 °C gemessen. Die Wasserverdünnbarkeit – Homogenität, Verarbeitbarkeit – wurde mit Schulnoten beurteilt.

## 15 Folgende Formulierungen wurden hergestellt

A1 (erfindungsgemäß): 90,2 Teile (III), 8,2 Teile N-Methylpyrrolidon (NMP),  
1,6 Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

20 A2 (erfindungsgemäß): 90,2 Teile (III), 8,2 Teile Diacetonalkohol, 1,6 Teile  
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

B (Vergleichsbeispiel): 100 Teile (III)

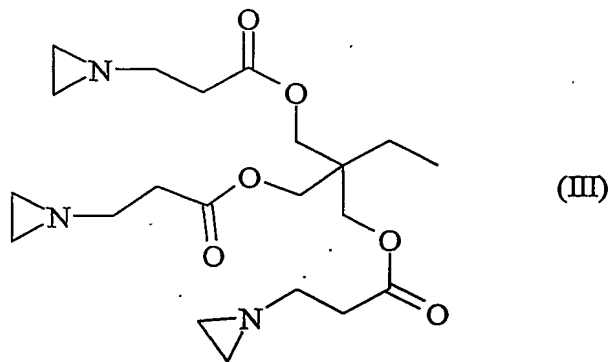
C (Vergleichsbeispiel): 91,8 Teile (III), 8,2 Teile Diacetonalkohol

D (Vergleichsbeispiel): 98,4 Teile (III), 1,6 Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

E (Stand der Technik): 99,0 Teile (III), 1,0 Teile Tetramethylethyldiamin (TMEDA)

25

mit



Trimethylolpropantris-(beta-aziridino)-propionat



Lagerzeit	4 Wochen	8 Wochen	12 Wochen
Probe	Viskosität [mPa·s]/ Wasserverdünnbarkeit	Viskosität [mPa·s]/ Wasserverdünnbarkeit	Viskosität [mPa·s]/ Wasserverdünnbarkeit
A1, RT	190 / 1	210 / 1	260 / 1
A1, 50 °C	320 / 1	420 / 1	500 / 2
A2, RT	260 / 1	270 / 1	270 / 1
A2, 50 °C	300 / 1	300 / 1	300 / 1
B, RT	580 / 3	n.m.	n.m.
B, 50 °C	1950 / 5	n.m.	n.m.
C, RT	320 / 1	510 / 2	610 / 3
C, 50 °C	1360 / 4	n.m.	n.m.
D, RT	530 / 3	590 / 3	650 / 3
D, 50 °C	1020 / 4	1450 / 4	1620 / 4
E, RT	410 / 3	440 / 3	440 / 3
R, 50 °C	800 / 4	1480 / 4	n.m.

n.m.: nicht messbar (Probe verdickt)

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine größere Lagerstabilität, eine  
 5 geringere Viskosität und bessere Wasserverdünnbarkeit auf.

#### b) Vergilbungsneigung

10 Polyfunktionelle Aziridinverbindungen werden als Komponenten in Formulierungen eingesetzt, die in der Lederbehandlung bzw. -veredelung verwendet werden. Eine unerwünschte Wirkung der Aziridinhärter ist die stärkere Vergilbung der behandelten Leder. Die neue Formulierung mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zeigt gegenüber dem Stand der Technik eine deutlich geringere Vergilbungsneigung.

15 Zur Bestimmung der Vergilbungsneigung wurde zunächst eine standardisierte Oberfläche (weiß grundierte Alufolie) hergestellt und diese dann mit einer typischen Oberflächenveredelungs-Rezeptur (Ansatz Top) behandelt. Nach definierter Lagerung wird die Vergilbung gemessen.

**Ansatz für die Grundierung der Alufolie:**

Astacin Finish PF 400 Tl

Leptonweiß N 100 Tl

VE-Wasser 200 Tl,

- 5 spritzen bis zur Deckung (15g/DIN A4), dann trocknen bei 80°C.

**Ansatz der Lederbehandlungsformulierungen (Ansatz Top):**

		1	2	3
		500	500	500
VE-Wasser		460	450	450
Verdicker 6		40	40	40
Probe E (Stand der Technik)			10	
Probe A2 (erfindungsge- mäß)				10

Verdicker 6 = handelsüblicher Polyurethan-Assoziativ-Verdicker, beispielsweise:

- 10 50 : 50-Mischung aus Collacral® PU85 und Solvenon® DPM.

**Auftragen auf weiß grundierter Alufolie**

Auftragsmenge:  $20 \text{ g/Qfs} = 20 \text{ g/m}^2$

- 15 Tests: Wärmebelagerung und Vergilbungsmenge mit BCS-Win Programm

Grundlage für die Messung ist das Cielab-Farbmetriksystem, welches in der DIN 5033 (Blatt 1-9) beschrieben ist. Die Messung erfolgt insbesondere zur "Farbmetrischen Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELab-Formel" gemäß DIN 6174

- 20 mit

dE = Gesamtfarbabstand und

db = Farbabstand in Richtung der Gelbachse.

		1	2	3
4h, 140 °C	dE	0,42	0,42	0,24
	db	-0,09	0,34	0,1
6d, 100 °C	dE	0,31	1,7	0,72
	db	0,11	1,58	0,66

Mit der erfindungsgemäßen Formulierung A2 kann die Wärmevergilbung (dE Gesamt-  
 farbveränderung, db Gelbanteil nach CIELab) auf weniger als halb so große Werte wie bei  
 Formulierungen des Standes der Technik verringert werden.

5

#### c) Vernetzerwirkung

Zur Bestimmung der Vernetzerwirkung wurden übliche Bindermischungen zur Lederbe-  
 handlung mit den normalen Mengen Härter versetzt, Lederstücke zugerichtet und bezüg-  
 lich Härtung, speziell Nassreibecktheit, geprüft:

10

#### Zurichtung auf ungefärbtes Rindboxleder

##### Ansätze

Versuchsnummer	1a	1b
Wasser	400	400
Probe E (Stand der Technik)	6	
Probe A1 (erfindungsgemäß)		6
Lepton Schwarz N	100	100
Corial Mikrobinder AM	300	300

Anm.: Pigmentpräparation aus Ruß  
 gemäß DE 41 42 240

Anm.: Acrylatbinder gemäß DE 33 44  
 354

Wasser und die "Probe" wurden jeweils vorgemischt und zu einer Mischung aus Mikro-  
 binder AM und Lepton Schwarz geben, dann erfolgten zwei Kreuz nass spritzen (Auftrag  
 mit Spritzpistole, entspricht viermaligem Auftrag (zweimal von oben nach unten und

15

zweimal von links nach rechts)) (ca.15g/DIN A4), dann ein Trocknen im Trockenkanal 3X. Anschließend wurden die Proben bei 70 °C / 50 bar für 3 Sekunden gebügelt. Anschließend erfolgte ein zweiter Spritzauftrag mit anschließendem Trocknen (ohne Bügeln).

- 5 Die Proben wurden bei Zimmertemperatur 2h gelagert und dann sofort bezüglich Nassreibecktheit untersucht (Grenzwert = 60 Reibtouren ohne Beschädigung)

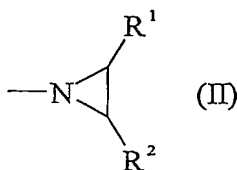
Nassreibecktheit 60x Beschädigung	0	0
-----------------------------------	---	---

Bewertung/Beschädigung: 0 = keine, g = gering, d = deutlich, s = stark, ss = sehr stark

- 10 Mit der erfindungsgemäßen Formulierung A1 wird die gleiche anwendungstechnische Wirkung erzielt, wie beim Stand der Technik (trotz höherem Stabilisatorgehalt). Der erhöhte Stabilisatorgehalt führt nicht zu einer verminderten oder verzögerten Wirkung.

## Patentansprüche

- 5
1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine polyfunktionelle Aziridinverbindung und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle Aziridinverbindung mindestens zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II) enthält,
- 10



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls funktionalisierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeuten.

- 15
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich ein polares, nicht reaktives Lösemittel umfasst.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt und/oder der Gehalt an Lösemittel 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt.
- 20
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle Aziridinverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Michael-Additionsprodukten von gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und den Additionsprodukten von gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin an Polyisocyanaten.
- 25

6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

5 (a) Bereitstellung einer Mischung aus gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan;

(b) Zugabe mindestens eines mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren veresterten mehrwertigen Alkohols und/oder mindestens eines Polyisocyanates.

10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, 4,4'-Isopropylidendiphenol und 4,4'-Methyldiphenol.

15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acryl- und Methacrylsäure, Crotonsäure und Zimtsäure.

20 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) und 1,3,5-Tris( $\omega$ -hexamethylenisocyanato)-biuret.

10. Zusammensetzung, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9.

25 11. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 10 als Härterkomponente für Formulierungen im Bereich der Lederbehandlung, der Beschichtungen, des Textildrucks und der Lacke.

30 12. Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zur Stabilisierung von aziridin-haltigen Verbindungen und Zusammensetzungen.

35 13. Lederbehandlungsmittel, Beschichtungsmittel, Textildruckmittel oder Lacke, enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 10 als Härterkomponente.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/13424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D203/08 C07D487/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 3 June 1985 (1985-06-03) NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY: "Molding of polyisocyanurate heat-resistant resins" Database accession no. 102:185972 XP002274798 abstract &amp; JP 59 221321 A (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO. LTD, JAPAN) 12 December 1984 (1984-12-12) &amp; EP 0 469 459 A (TEIJIN LIMITED, JAPAN) 5 February 1992 (1992-02-05) page 2, line 54 -page 3, line 8 page 6, line 45 - line 47 page 8, line 3 - line 5 page 9, line 48 - line 51 ---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2004

Date of mailing of the international search report

03/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hanisch, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13424

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online!            CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,            OHIO, US; 26 July 1982 (1982-07-26)            MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, JAPAN:            "Hardening of gelatins during preparation            of silver halide photographic materials by            simultaneous coating method"            Database accession no. 97:31223            XP002274799            abstract            &amp; JP 51 009434 A (MITSUBISHI PAPER MILLS            LTD, JAPAN) 26 January 1976 (1976-01-26)</p>	1-13
X	<p>US 4 025 503 A (MIKSOVSKY FELIX ET AL)            24 May 1977 (1977-05-24)            column 2, line 10 -column 3, line 30;            claim 1; example 2</p>	1,2
P,X	<p>US 2003/208033 A1 (DANIELMEIER KARSTEN ET            AL) 6 November 2003 (2003-11-06)            paragraph '0002!            paragraph '0020!            paragraph '0023!            paragraph '0035!; claims 8-12; examples</p>	1-13



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59221321	A	12-12-1984	JP 1652035 C JP 3014048 B	30-03-1992 25-02-1991
JP 51009434	A	26-01-1976	JP 1171019 C JP 56054623 B	17-10-1983 26-12-1981
US 4025503	A	24-05-1977	DE 2334656 A1 JP 50040557 A	30-01-1975 14-04-1975
US 2003208033	A1	06-11-2003	CA 2427046 A1	03-11-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13424

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07D203/08 C07D487/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 3. Juni 1985 (1985-06-03) NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY: "Molding of polyisocyanurate heat-resistant resins" Database accession no. 102:185972 XP002274798 Zusammenfassung & JP 59 221321 A (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO. LTD, JAPAN) 12. Dezember 1984 (1984-12-12) & EP 0 469 459 A (TEIJIN LIMITED, JAPAN) 5. Februar 1992 (1992-02-05) Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 8 Seite 6, Zeile 45 - Zeile 47 Seite 8, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 9, Zeile 48 - Zeile 51 --- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. April 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03/05/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hanisch, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US; 26. Juli 1982 (1982-07-26)  MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, JAPAN:  "Hardening of gelatins during preparation  of silver halide photographic materials by  simultaneous coating method"  Database accession no. 97:31223  XP002274799  Zusammenfassung  &amp; JP 51 009434 A (MITSUBISHI PAPER MILLS  LTD, JAPAN) 26. Januar 1976 (1976-01-26)</p>	1-13
X	<p>US 4 025 503 A (MIKSOVSKY FELIX ET AL)  24. Mai 1977 (1977-05-24)  Spalte 2, Zeile 10 -Spalte 3, Zeile 30;  Anspruch 1; Beispiel 2</p>	1,2
P,X	<p>US 2003/208033 A1 (DANIELMEIER KARSTEN ET  AL) 6. November 2003 (2003-11-06)  Absatz '0002!  Absatz '0020!  Absatz '0023!  Absatz '0035!; Ansprüche 8-12; Beispiele</p>	1-13

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 03/13424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 59221321	A	12-12-1984	JP	1652035 C	30-03-1992
			JP	3014048 B	25-02-1991
JP 51009434	A	26-01-1976	JP	1171019 C	17-10-1983
			JP	56054623 B	26-12-1981
US 4025503	A	24-05-1977	DE	2334656 A1	30-01-1975
			JP	50040557 A	14-04-1975
US 2003208033	A1	06-11-2003	CA	2427046 A1	03-11-2003